

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 2 2 日  
Date of Application:

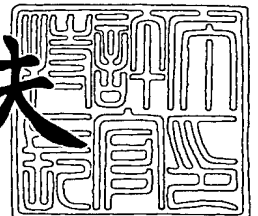
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 7 5 7 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 7 5 7 6 ]

出      願      人                      松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 4 6 3 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033750010

【提出日】 平成15年 4月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F28D 20/00

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 寺島 徹生

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 鈴木 基啓

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100092794

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 松田 正道

    【電話番号】 06-6397-2840

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009896

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9006027

●  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蓄熱方法および蓄熱装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸熱反応と発熱反応の可逆反応を生じる可逆反応性媒体の吸熱反応時に、補助エネルギーを加え前記吸熱反応を促進させる、蓄熱方法。

【請求項 2】 前記可逆反応性媒体は、

蓄熱温度を  $T$ 、化学反応におけるエンタルピーの変化量を  $\Delta H$ 、エントロピーの変化量を  $\Delta S$ 、自由エネルギーの変化量を  $\Delta G$  としたとき、

【数 1】

$$\Delta H > 0$$

の条件下で、

【数 2】

$$T \Delta S \geq \Delta G$$

の関係を満たす、請求項 1 に記載の蓄熱方法。

【請求項 3】 前記補助エネルギーは、電気または光である、請求項 1 または請求項 2 に記載の蓄熱方法。

【請求項 4】 前記可逆反応性媒体は、凝縮性物質または吸着等によって貯蔵可能な物質であり、かつイオン伝導性物質に変化し得る物質を含む、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の蓄熱方法。

【請求項 5】 前記イオン伝導性物質はプロトンである、請求項 4 に記載の蓄熱方法。

【請求項 6】 前記可逆反応性媒体は、その可逆反応系に、 $\text{OH}$ 、 $\text{CH}$  の脱水素反応により吸熱する有機物を含む、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の蓄熱方法。

【請求項 7】 吸熱反応と発熱反応の可逆反応を生じる可逆反応性媒体を加熱し、前記可逆反応性媒体に吸熱反応を生じさせる吸熱反応部と、

前記吸熱反応を促進させるための補助エネルギーを加える補助エネルギー供給部とを備えた、蓄熱装置。

【請求項 8】 さらに、前記吸熱反応部に供給する前記可逆反応性媒体を貯蔵

する反応性媒体貯蔵部と、

前記吸熱反応部に供給された前記可逆反応性媒体を、内部を流通する流体で加熱する流体流路と、

前記吸熱反応部で、前記吸熱反応を生じて前記可逆反応性媒体から生成される反応生成物を貯蔵する貯蔵部とを備えた、請求項 7 に記載の蓄熱装置。

【請求項 9】 前記吸熱反応部は、電極および電解質を有し、

前記補助エネルギー供給部は、前記電極間に電位差を設けることにより前記吸熱反応を促進させる、請求項 7 または請求項 8 に記載の蓄熱装置。

【請求項 10】 前記吸熱反応部は、光照射面を有し、

前記補助エネルギー供給部は、前記光照射面に光を供給することにより前記吸熱反応を促進させる、請求項 7 または請求項 8 に記載の蓄熱装置。

【請求項 11】 さらに、前記吸熱反応部の温度の変化に対応して、補助エネルギー供給部が供給する補助エネルギー量を調整する補助エネルギー制御部を備えた、請求項 7 乃至 10 のいずれかに記載の蓄熱装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、蓄熱を主目的とした蓄熱方法および蓄熱装置に関するものである。例えば、給湯、暖房、加熱などの用途に用いられる蓄熱方法および蓄熱装置である。

【0002】

【従来の技術】

従来の蓄熱装置は、例えば、電気温水器や圧縮式ヒートポンプ給湯機に付属する貯湯ユニットに見られる水の顕熱を利用したもの、蓄熱式ファンヒータに用いられるレンガのような固体の顕熱を利用したもの、および物質の相変化を利用した潜熱を利用したものが用いられ、一部既に実用化されている（例えば、非特許文献 1、非特許文献 2 参照）。

【0003】

一方、可逆的な化学反応を用いた化学蓄熱は、反応熱を用いるために、上記の

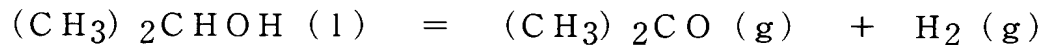
顕熱や潜熱を用いた蓄熱方法と比較して数倍～10倍程度のより大きな蓄熱密度を得ることができる（例えば、特許文献1、特許文献2、非特許文献2参照）。

#### 【0004】

例えば、高い蓄熱密度を有する有機化学反応を用いた化学蓄熱方法には、化1に示すような2-プロパノールの脱水素反応を用いたものがある。ここで、 $\Delta H$ はエンタルピーの変化量である。

#### 【0005】

##### 【化1】



$$\Delta H = 100 \text{ kJ/mol}$$

（ここで、(l)は液体状態、(g)は気体状態であることを示す）

2-プロパノール／アセトン・水素系の可逆反応は、化1の右向きの吸熱反応を用いて、これらの生成物を貯蔵することで蓄熱を行うことができる。

#### 【0006】

図1は、2-プロパノール／アセトン・水素反応の $\Delta H$ 、 $T\Delta S$ 、 $\Delta G$ の温度依存性を示した図である。数3の熱力学関係式において、化1で示される反応では、図1に示すように、150℃程度で $\Delta G = 0$ になる。すなわち吸熱反応は150℃以下では平衡上進行せず、150℃以上の温度となって吸熱反応が進行する。一般的には、この系に沸騰還流条件を課して反応生成物を分離することによって平衡を移動させることで、70～80℃程度で吸熱反応を生じさせている。

#### 【0007】

##### 【数3】

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

T : 蓄熱温度

$\Delta S$  : エントロピーの変化量

$\Delta G$  : 自由エネルギーの変化量

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平5-172481号公報

## 【特許文献 2】

特開平 5-118593 号公報

## 【非特許文献 1】

(社) 化学工学会編、「蓄熱技術—理論とその応用 第 I 編」、信山社サイテック、平成 8 年 10 月 10 日

## 【非特許文献 2】

(社) 化学工学会編、「蓄熱技術—理論とその応用 第 II 編」、信山社サイテック、平成 13 年 8 月 30 日

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電気温水器や圧縮式ヒートポンプ給湯装置に用いられる貯湯タンクは、集合住宅や都市部の住宅事情を鑑みると、その貯湯タンクの設置スペースが大きな普及阻害の要因となっており、さらなる蓄熱槽のコンパクト化が求められている。

## 【0010】

従来、より高い密度で熱エネルギーを貯蔵することができる化学蓄熱方法として、室温レベルの低温で作動することのできる無機化学反応や、水素吸蔵合金を用いた系が知られている。しかし、上記の貯湯タンクのような 100℃以下の低温熱を効率的に貯蔵する必要がある用途に対し、これらの化学蓄熱方法を適用しようとした場合、十分に高い密度で熱エネルギーを貯蔵することができなかった。

## 【0011】

一方、例えば、化 1 で示す有機反応を用いた場合には比較的大きな吸熱量を得ることが出来、水素やアセトンなどを貯蔵することで高い蓄熱密度が得られる。しかし、家庭用温熱貯蔵には、70℃以下というできるだけ低い熱量を貯蔵する必要があり、上記の化 1 を例とする化学反応を用いてこのような低い温度レベルの熱を有効に吸熱し、貯蔵することは困難であった。つまり、家庭用給湯レベルの温熱を高い密度で貯蔵するためには、さらに低温で反応を進行させることが必要であった。

## 【0012】

本発明は、上記従来の蓄熱方法の課題を鑑み、家庭用給湯レベルの温熱をより高い密度で貯蔵できる、化学蓄熱方法による、蓄熱方法および蓄熱装置の提供を目的とするものである。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

上述した課題を解決するために、第1の本発明は、  
吸熱反応と発熱反応の可逆反応を生じる可逆反応性媒体の吸熱反応時に、補助エネルギーを加え前記吸熱反応を促進させる、蓄熱方法である。

## 【0014】

第2の本発明は、  
前記可逆反応性媒体は、  
蓄熱温度を $T$ 、化学反応におけるエンタルピーの変化量を $\Delta H$ 、エントロピーの変化量を $\Delta S$ 、自由エネルギーの変化量を $\Delta G$ としたとき、

## 【0015】

## 【数1】

$$\Delta H > 0$$

の条件下で、

## 【0016】

## 【数2】

$$T \Delta S \geq \Delta G$$

の関係を満たす、第1の本発明の蓄熱方法である。

## 【0017】

第3の本発明は、  
前記補助エネルギーは、電気または光である、第1または第2の本発明の蓄熱方法である。

## 【0018】

第4の本発明は、  
前記可逆反応性媒体は、凝縮性物質または吸着等によって貯蔵可能な物質であ

り、かつイオン伝導性物質に変化し得る物質を含む、第1乃至第3のいずれかの本発明の蓄熱方法である。

【0019】

第5の本発明は、

前記イオン伝導性物質はプロトンである、第4の本発明の蓄熱方法である。

【0020】

第6の本発明は、

前記可逆反応性媒体は、その可逆反応系に、OH、CHの脱水素反応により吸熱する有機物を含む、第1乃至第5のいずれかの本発明の蓄熱方法である。

【0021】

第7の本発明は、

吸熱反応と発熱反応の可逆反応を生じる可逆反応性媒体を加熱し、前記可逆反応性媒体に吸熱反応を生じさせる吸熱反応部と、

前記吸熱反応を促進させるための補助エネルギーを加える補助エネルギー供給部とを備えた、蓄熱装置である。

【0022】

第8の本発明は、

さらに、前記吸熱反応部に供給する前記可逆反応性媒体を貯蔵する反応性媒体貯蔵部と、

前記吸熱反応部に供給された前記可逆反応性媒体を、内部を流通する流体で加熱する流体流路と、

前記吸熱反応部で、前記吸熱反応を生じて前記可逆反応性媒体から生成される反応生成物を貯蔵する貯蔵部とを備えた、第7の本発明の蓄熱装置である。

【0023】

第9の本発明は、

前記吸熱反応部は、電極および電解質を有し、

前記補助エネルギー供給部は、前記電極間に電位差を設けることにより前記吸熱反応を促進させる、第7または第8の本発明の蓄熱装置である。

【0024】

第10の本発明は、  
前記吸熱反応部は、光照射面を有し、  
前記補助エネルギー供給部は、前記光照射面に光を供給することにより前記吸熱反応を促進させる、第7または第8の本発明の蓄熱装置である。

【0025】

第11の本発明は、  
さらに、前記吸熱反応部の温度の変化に対応して、補助エネルギー供給部が供給する補助エネルギー量を調整する補助エネルギー制御部を備えた、第7乃至第10のいずれかの本発明の蓄熱装置である。

【0026】

以下に、本発明の化学蓄熱方法を利用した、蓄熱方法および蓄熱装置の原理的な内容について説明をする。

【0027】

本発明の蓄熱装置は、可逆的な化学反応に伴う吸熱・発熱作用を用いた化学蓄熱をより低温で利用することを目的としたものであり、化1における図1で示す $\Delta G$ 分として特に電気（電位）、光などの補助エネルギーを加えることにより、低温で熱力学的に困難な吸熱反応を十分に進行させ、熱エネルギーを中心にトータルでエネルギーを貯蔵するようになっている。

【0028】

ここで、補助エネルギーに電気などのインフラを用いてヒートポンプなどの熱量を貯蔵する場合には、トータルとしてのヒートポンプの成績係数をできるだけ低下させないようにするために、補助エネルギーの使用量は小さいほど好ましい。したがって、蓄熱温度 $T$ において、数1（吸熱反応）となる条件下で、吸熱反応 $T\Delta S$ より $\Delta G$ が小さい反応系（数2）である必要がある。

【0029】

【数1】

$$\Delta H > 0$$

【0030】

【数2】

$$T \Delta S \geq \Delta G$$

また、熱の取り出しに際し、逆反応（発熱反応）を容易に生じさせるには、 $\Delta G \geq 0$ であることが望ましい。なお、ここで蓄熱温度  $T$  は概ね室温～100℃程度の家庭温水レベルを意図したものであるが、勿論この温度以下、あるいはこの温度以上で用いることも可能である。

#### 【0031】

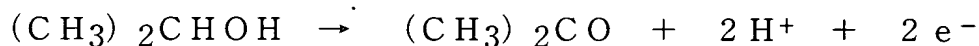
一方、水の電気分解で水素と酸素を生成する反応における  $\Delta H$ 、 $T \Delta S$ 、 $\Delta G$  の温度依存性を図2に示すが、図2に示すように0～500℃の範囲で  $\Delta G \geq 0$  であるが、 $\Delta G$  が  $T \Delta S$  よりも大きく、温熱を貯蔵することを目的とする蓄熱装置には不向きである。

#### 【0032】

化1の反応を電解によって進行させる場合は、電極および電解質で構成された吸熱反応部に部分的に  $\Delta G$  分の電位を加えて電気エネルギーを供給することによって、流体流路からの熱で開始した反応を促進させることができる。例えば、数3は電極反応にすれば、アノード側で化2、カソード側で化3になる。

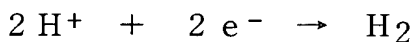
#### 【0033】

##### 【化2】



#### 【0034】

##### 【化3】



上記のような反応を装置として実現するには、電極反応に用いる電解質には固体電解質が適している。目的とする使用温度帯が低いため、酸素イオンやカチオン伝導などを用いた固体電解質よりも、固体高分子型燃料電池などで用いられているパーフルオロスルホン酸系高分子等の陽イオン交換性物質等のプロトン伝導性固体電解質を用いることが好ましい。

#### 【0035】

したがって数3の原理に基づき、本発明で使用する可逆反応系は、水素のように、解離されることによって電解質中をイオン伝導するもので、かつ電極や電解

質に対して被毒作用がないものでなければならない。このような観点から使用できる反応系は、脱水素－水素化反応を伴う有機化学反応や、水素吸蔵合金などによる水素の脱離－解離吸着反応などが挙げられる。また、貯蔵性の観点からは、上記の可逆反応系に関わる物質が凝縮性であるか、あるいは物理吸着、化学吸着などによって容易に貯蔵できることが必要である。

#### 【0036】

特に、有機化学反応を用いる場合は、反応物を液体または気体とすることができ、流動性を有する。これにより、吸熱・発熱反応を行う場合に、供給量を制御することで反応物の有する顕熱量を制御することができ、装置の速やかな発熱反応を容易に行わせることができる。

#### 【0037】

このような有機化学反応に用いられる可逆系としては、本発明では脱水素作用を受けるOH、CH結合を有する有機物が関与するものが好ましい。これらの代表例としては、アルコール／ケトン（アルデヒド）・水素系、飽和炭化水素／芳香族炭化水素・水素系、などが挙げられる。

#### 【0038】

表1に代表的な反応系の、25℃における $\Delta H$ 、 $T\Delta S$ 、 $\Delta G$ 、平衡定数Kを示す。なお、平衡定数Kは、 $K = \exp(-\Delta G/RT)$ で表される。（Rは気体定数で、8.31 J/Kmolに相当）

#### 【0039】

【表 1】

No.	反応式	T (°C)	$\Delta H$ (kJ)	$\Delta S$ (J)	$\Delta G$ (kJ)	T $\Delta S$ (kJ)	K
1	$(CH_3)_2CHOH(l) = (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$	25	100.533	244.618	27.6	72.89616	1.46E-05
2	$(CH_3)_2CHOH(l) = (CH_3)_2CO(l) + H_2(g)$	25	69.99	149.992	25.27	44.69762	3.74E-05
3	$cis-C_{10}H_{18}(l) = C_{10}H_8(l) + 5H_2(g)$	25	316.34	608.266	134.985	181.2633	2.23E-24
4	$CH_3OH(l) = CH_2O(g) + H_2(g)$	25	122.671	222.668	56.282	66.35506	1.38E-10
5	$CH_3CH_2OH(l) = CH_3CHO(g) + H_2(g)$	25	110.625	234.342	40.756	69.83392	7.23E-08
6	$CH_3OH(l) + H_2O(l) = CO_2(g) + 3H_2(g)$	25	130.896	409.082	8.929	121.9064	2.73E-02
7	$CHOOCH_3(g) = 2CO(g) + 2H_2(g)$	25	128.955	355.607	22.931	105.9709	9.60E-05
8	$CH_3COOH(l) = 2CO(g) + 2H_2(g)$	25	263.006	496.85	114.87	148.0613	7.47E-21
9	$C_6H_{12}(l) = C_6H_6(l) + 3H_2(g)$	25	195.33	324.185	98.674	96.60713	5.14E-18
10	$2H_2O(l) = O_2(g) + 2H_2(g)$	25	571.66	326.607	474.282	97.32889	7.96E-84
11	$CO(g) + H_2O(l) = CO_2(g) + H_2(g)$	25	2.866	76.839	-20.044	22.89802	3.25E+03
12	$H_2S(g) = S(g) + H_2(g)$	25	20.502	-43.016	33.327	-12.8188	1.45E-06
13	$2CH_3SH(g) = (CH_3)_2S_2(g) + H_2(g)$	25	17.958	-49.43	32.695	-14.7301	1.87E-06
14	$CH_4(g) + O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2(g)$	25	-318.633	83.768	-343.608	24.96286	1.60E+60
15	$CO_2(g) + 2H_2O(l) = CH_4(g) + 2O_2(g)$	25	890.292	242.839	817.89	72.366	2.01E+143
16	$CH_4(g) + 2H_2O(l) = CO_2(g) + 4H_2(g)$	25	253.027	410.375	130.674	122.2918	1.27E-23
17	$MgH_2 = Mg + H_2(g)$	25	76.149	132.269	36.713	39.41616	3.69E-07

表 1 で、数 1 および  $\Delta G \geq 0$  の条件で、数 2 を満足する物質としては、No. 1～8 の有機反応系、および No. 17 の水素吸蔵合金系である。蓄熱反応には、物質が貯蔵できなければならないため、容易に凝縮するか、別途吸蔵反応等の可能性のある反応系である必要がある。水素は水素吸蔵合金で貯蔵することができるため、No. 1～5、17 の反応系が特に好ましい。なお、No. 1 と No. 2 の違いは、アセトンの相が異なっているもので、No. 2 のほうが  $\Delta H$  は小さくなっている。

## 【0040】

光反応についても、電位を印加する場合と同様であり、脱水素化反応触媒に光触媒を用いることで、低温で反応を進行させることができる。この場合、補助エネルギー供給部として人工光源や、太陽光などを用いることができる。ここで、人工光源を用いる場合は、特に光として利用される部分以外は熱としての損失であるため、その熱を回収して用いることが好ましい。

## 【0041】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図を用いて説明する。

#### 【0042】

##### (実施の形態1)

本発明の蓄熱方法を用い、電気エネルギーを補助エネルギーとして供給することを特徴とする、実施の形態1の蓄熱装置の構成図を図3に示す。図3に基づき、数3、化2、化3の関係を利用した場合の構成とともに動作について説明する。

#### 【0043】

バルブ2が開き、ポンプ3によって、原料タンク1から2-プロパノールが吸熱反応部5内に、吸熱反応部5の原料供給口4より供給される。吸熱反応部5では、流体流路10の熱が吸熱反応（脱水素反応）で吸収され、2-プロパノールがアセトンと水素に変換される。アセトンと水素はそれぞれ6のコレクタA、7のコレクタBによって収集され、8の生成物タンクA、9の生成物タンクBに貯蔵される。

#### 【0044】

ここで、吸熱反応部5の内部の概略図を図4に示す。吸熱反応部5の内部では、電極部14は、熱交換器11を介して流体流路10と熱的に接触している。また、電極部14は、触媒付電極12と固体電解質13で構成されている。そして、電極部14はセパレータ15を介して複数積層され、それぞれの積層部が同時に吸熱反応に寄与するようになっている。

#### 【0045】

なお、図4に示すセパレータ15の空隙の空白部は、原料供給口4から流入したアノード反応物（2-プロパノール）およびアノード生成物（アセトン）が流通して6のコレクタAに流通する。そして、セパレータ15の空隙の斜線部はカソード生成物（水素）が流通して7のコレクタBに流通する。

#### 【0046】

また、流体流路10は、給水部16より入り、セパレータ15の背面に設けられた熱交換器11と熱交換しながら排水部17から出るように、吸熱反応部5の内部に配置されている。

## 【0047】

なお、触媒付電極12の触媒種としては、Pt、Ru、Irなどをカーボンやチタニアなどの導電性担体に担持したものをを用いることができる。また、図4では2対の電極部14を積層しているが、必要に応じて電極部14を増減してもよく、あるいは吸熱反応部5のユニットを複数設けても構わない。

## 【0048】

次に、吸熱反応部5における吸熱反応について説明する。吸熱反応部5内に配置された流体流路10の部分に温水が供給されると、給水部16から吸熱反応部5内に2-プロパノールが供給され、吸熱反応を開始する。

## 【0049】

図5は、電極部14における反応の模式図を示している。2-プロパノールの吸熱反応が開始した時、電源および制御部20から $\Delta G$ 相当分あるいはそれ以下の電位が印加される。そして、流体流路10内を流れる温水から吸熱しながら、アノードとカソードで図5に示すように、それぞれ化2および化3の右側への反応が進行し、6のコレクタA、7のコレクタBから排出される。この段階で、一部未反応の2-プロパノールを含む化2によって生成されたアセトンと、化3によって生成された水素は分離され、それぞれ8の生成物タンクA、9の生成物タンクBに移行し、バルブ21、バルブ22が閉じることで貯蔵される。

## 【0050】

ここで、9の生成物タンクBは水素吸蔵合金で構成されており、水素を数wt%程度で貯蔵するようになっている。ここで用いられる水素吸蔵合金は、室温で水素を吸脱着できる、例えばTi-Mn系や、V系、CaNi系などを用いることが好ましい。

## 【0051】

次に、発熱反応部26における発熱反応について説明する。発熱反応部26は、熱交換器+触媒25を介して被加熱流体流路23と接触している。そして、発熱時は、発熱反応部26において、8の生成物タンクA、9の生成物タンクBからそれぞれ供給されるアセトンおよび水素が、混合部24で混合される。そして、熱交換器+触媒25の水素化触媒によって反応し、2-プロパノールを与える

とともに発熱を生じ、被加熱流体流路 23 を流通する水を加熱するようになっている。発熱時の反応生成物である 2-プロパノールは、バルブ 27 を経由して再び原料タンク 1 で貯蔵される。なお、熱交換器+触媒 25 は、熱交換器表面に触媒層が塗膜形成されたものであるが、熱交換器に沿った形のシート状触媒としても構わない。

#### 【0052】

なお、発熱反応部 26 における発熱反応は加熱活性化された触媒によって進行するため、触媒にはヒータなどの加熱手段を設け、一時的に触媒を加熱活性化することが好ましい（詳細は図示せず）。ここで用いられる触媒は反応媒体の種類にもよるが、本実施の形態 1 の蓄熱装置の場合は Ni や Pt 触媒などが適している。

#### 【0053】

また、ここで加える補助エネルギー量は、図 1 に示す温度 T における  $\Delta G$  相当以下であればよく、さらに平衡移動操作が加わる場合は、より補助エネルギー量を小さくすることができる。

#### 【0054】

また、吸熱反応の生じる温度 T が変化する場合は、電源および制御部 20 に設けられた演算部で必要なエネルギー量を設定することができ、不必要なエネルギーを加える必要がなくなる。特に、本発明の目的は、できるだけ低温の熱を貯蔵することであるため、吸熱反応によって温度の低下しやすい吸熱反応部 5 の流れ方向に対して下流側の温度、とりわけ触媒付電極 12 の温度を熱電対やサーミスタなどの温度検出手段によって検知して、必要なエネルギー量の演算に用いることが好ましい（温度検出手段は図示せず）。なお、この、必要なエネルギーを設定する演算部を有する電源および制御部 20 は、本発明の補助エネルギー制御部としての一例である。

#### 【0055】

また、本実施の形態 1 の蓄熱装置では、吸熱反応部 5 と発熱反応部 26 は別に設けているが、これらは同一であっても構わない。この場合は流体流路 10 と被加熱流体流路 23 を同一で考えられる。また、発熱時には電位を印加する必要は

ないが、反応促進上、吸熱時と逆方向に電位を印加しても構わない。

#### 【0056】

なお、電極部 14 が、本発明の補助エネルギー供給部としての一例である。また、原料タンク 1 が本発明の反応性媒体貯蔵部としての、8、9 の生成物タンク A および生成物タンク B が本発明の貯蔵部としての、それぞれ一例である。また、2-プロパノールが、本発明の可逆性反応媒体としての一例である。

#### 【0057】

##### (実施の形態 2)

本発明の実施の形態 2 の蓄熱装置について、図 6、図 7 に基づいて、構成とともにその動作を説明する。図 6 は、本実施の形態 2 の蓄熱装置の概略図を示し、図 7 は、その吸熱反応部の概略図を示している。本実施の形態 2 の蓄熱装置は、実施の形態 1 の吸熱反応部 5 における  $\Delta G$  に相当する補助エネルギーが電気であるのに対し、光であることが異なっている。

#### 【0058】

本実施の形態 2 では、補助エネルギーが光であるため、光照射部 28 からの光が吸熱反応部 5 の触媒に効果的に照射されるように、図 7 に示すような構成となっている。吸熱反応部 5 は、光照射部 28、流体流路 10、および Pt 系触媒が分散担持されたチタニアを主成分とする光触媒が熱交換器と一体化されて熱交換器+光触媒 30 として設けられた反応室 34 から構成されている。また反応室 34 は、流体流路 10 の周囲を取り囲むとともに、別途区画された光照射部 28 から照射された光を吸収するようになっている。

#### 【0059】

次に、吸熱反応部 5 における吸熱反応について説明する。原料供給口 4 から、2-プロパノールが吸熱反応部 5 に供給される。そして、吸熱反応部 5 内に配置されている流体流路 10 の部分に温水が供給されると光照射部 28 で光照射が行われ、2-プロパノールが、光エネルギーに補助されて吸熱反応を生じる。そして、反応室 34 は、流体流路 10 を流通する温水からの熱エネルギーを吸収するようになっている。そして、吸熱反応により生成された反応生成物が生成物出口 33 から排出される。

## 【0060】

なお、図7では、反応室34の外側に光照射部28を設けたが、上記の吸熱反応を可能とする構成であれば、反応室34の内側に区画された光照射部を設け、その外側に反応室34を設けた構成を用いても構わない。

## 【0061】

ここで、光照射部28には紫外線ランプやブラックライトなどを用いることが可能である。光の照射量や波長などは、実施の形態1と同様に、電源+制御部29が吸熱反応部5の温度に応じて制御するようになっている。また、光照射部28で光照射エネルギー以外に発生する熱は別途熱交換器によって回収し、再度反応性媒体の予熱等に用いることができる。

## 【0062】

なお、光照射部28で用いる光源の波長は、用いる光触媒の種類も考慮して適宜選択されることが好ましい。また、発光原理も熱や放電に限定されず、光があればよいので、照射エネルギー量が少なくてもよい場合は、発光ダイオードなどを用いてもよく、設計上の任意性が向上する。また、可視光応答性のある修飾チタニアなどの光触媒を用いることで、太陽光を用いることも可能である。また、光照射部28およびそれに対応した反応室34は、それぞれ複数設けても構わない。

## 【0063】

光触媒反応によって発生したアセトンと水素は、31の分離部で凝縮や分離膜などの手段で気体としての水素を分離し、9の生成物タンクBで貯蔵する。一方、アセトンについては液体として発生する部分と分離部31の有する凝縮部で発生する部分が合流されて、8の生成物タンクAで貯蔵される。なお、分離部31の有する凝縮部で発生する熱量についても熱回収することが可能である。

## 【0064】

また、8の生成物タンクAは、発熱反応部26を経由せずにバルブ32、バルブ27を介して原料タンク1に返すバイパスを設けることも可能である。また、2-プロパノール中のアセトン濃度を高くし、9の生成物タンクBで水素を分離させながら吸熱反応部5で反応させることも可能である。

## 【0065】

なお、発熱反応部 26 における発熱反応の動作は実施の形態 1 の蓄熱装置の場合と同様であり、詳細の説明は省略する。

## 【0066】

なお、光照射部 28 が、本発明の補助エネルギー供給部としての一例である。また、実施の形態 1 と同様に、原料タンクが本発明の反応性媒体貯蔵部としての、8、9 の生成物タンク A および生成物タンク B が本発明の貯蔵部としての、それぞれ一例である。また、2-プロパノールが、本発明の可逆性反応媒体としての一例である。

## 【0067】

各実施の形態では、アルコール／ケトン（アルデヒド）・水素系の例として、2-プロパノール／アセトン・水素系を示しているが、基本的に数 1 の条件で数 2 の条件を満たすもので、生成物の貯蔵性が適したものであれば使用することができる。例えば、2-プロパノールの代わりに、アルコールとして、メタノール、エタノール、ブタノールなどの、炭素数やポリアルコール類などの OH 基数が異なるものを使用条件に応じて用いても構わない。また、与える  $\Delta G$  に相当する補助エネルギーはより大きくなるが、飽和炭化水素／芳香族炭化水素・水素系を用いる場合は、シスデカリン／ナフタレン・水素系などを用いることも可能である。

## 【0068】

また、各実施の形態では有機化学反応について示したが、本原理に則していれば、その他無機化学反応や水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵反応を用いた系でも、電気化学反応または光触媒反応が併用できる系であればよい。そして、液体状、懸濁液状などで用いる他、水素吸蔵合金のような固体のものに関しては、吸熱反応部 5 におけるアノード側の触媒付電極 12 の代わりに水素吸蔵合金を設け、原料タンク 1 と兼ねる形態を取ることができる。

## 【0069】

なお、各実施の形態では、補助エネルギーに電気、光をそれぞれ用いたが、二者を併用しても構わない。また、流体流路 10 を流通する流体は、温水でも、オ

イルや冷媒など別の熱媒体でも構わない。

【0070】

また、各実施の形態で、可逆性反応性媒体としての2-プロパノールの加熱方法として、流体流路10を流通する温水により加熱する方法としたが、ヒータや温風などによるその他の加熱方法であってもよい。

【0071】

【発明の効果】

本発明により、家庭用給湯レベルの温熱をより高い密度で貯蔵できる、化学蓄熱方法による、蓄熱方法および蓄熱装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の原理を説明するための、2-プロパノール／アセトン・水素反応の $\Delta H$ 、 $T\Delta S$ 、 $\Delta G$ の温度依存性を示す図

【図2】

本発明の原理を説明するための、水の分解反応における $\Delta H$ 、 $T\Delta S$ 、 $\Delta G$ の温度依存性を示す図

【図3】

本発明の実施の形態1の蓄熱装置の概略図

【図4】

本発明の実施の形態1の蓄熱装置の吸熱反応部の概略図

【図5】

本発明の実施の形態1の電極部における反応の模式図

【図6】

本発明の実施の形態2の蓄熱装置の概略図

【図7】

本発明の実施の形態2の蓄熱装置の吸熱反応部の概略図

【符号の説明】

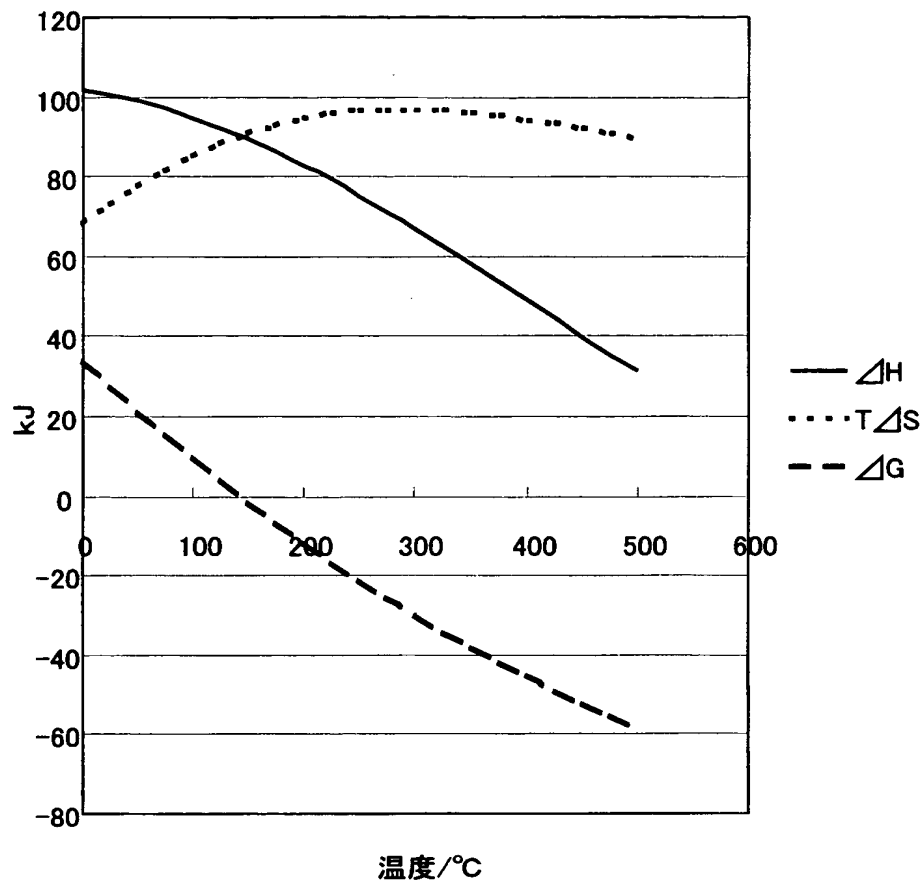
- 1 原料タンク
- 2 バルブ

- 3 ポンプ
- 4 原料供給口
- 5 吸熱反応部
- 6 コレクタ A
- 7 コレクタ B
- 8 生成物タンク A
- 9 生成物タンク B
- 1 0 流体流路
- 1 1 熱交換器
- 1 2 触媒付電極
- 1 3 固体電解質
- 1 4 電極部
- 1 5 セパレータ
- 1 6 給水部
- 1 7 排水部
- 2 0 電源および制御部
- 2 1 バルブ
- 2 2 バルブ
- 2 3 被加熱流体流路
- 2 4 混合器
- 2 5 熱交換器 + 触媒
- 2 6 発熱反応部
- 2 7 バルブ
- 2 8 光照射部
- 2 9 電源 + 制御部
- 3 0 熱交換器 + 光触媒
- 3 1 分離部
- 3 2 バルブ
- 3 3 生成物出口

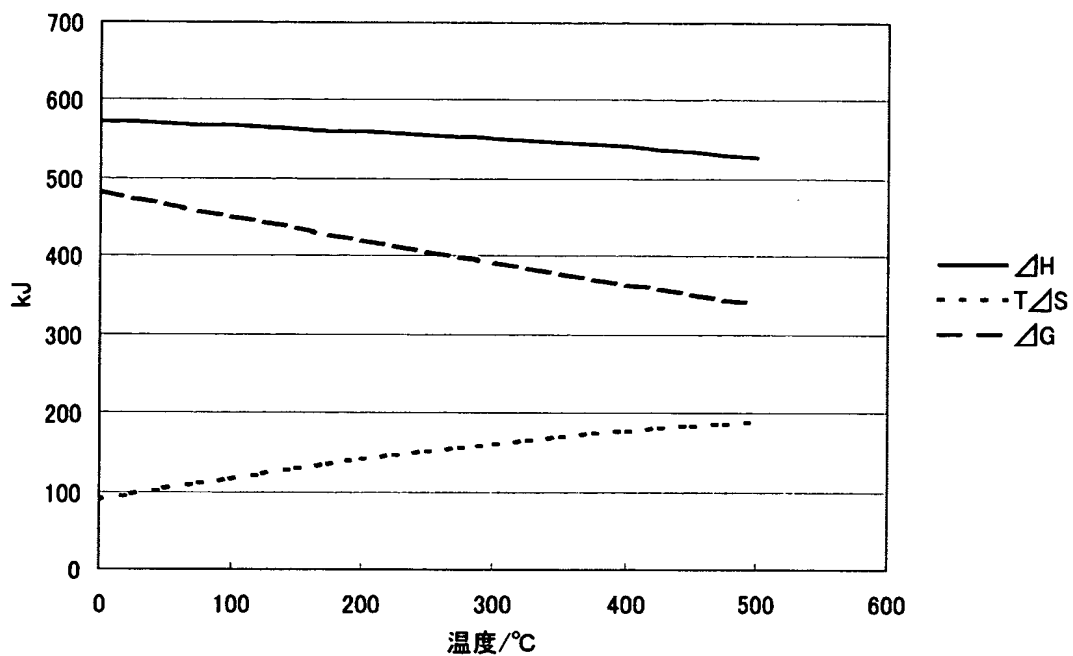
3 4 反応室

【書類名】 図面

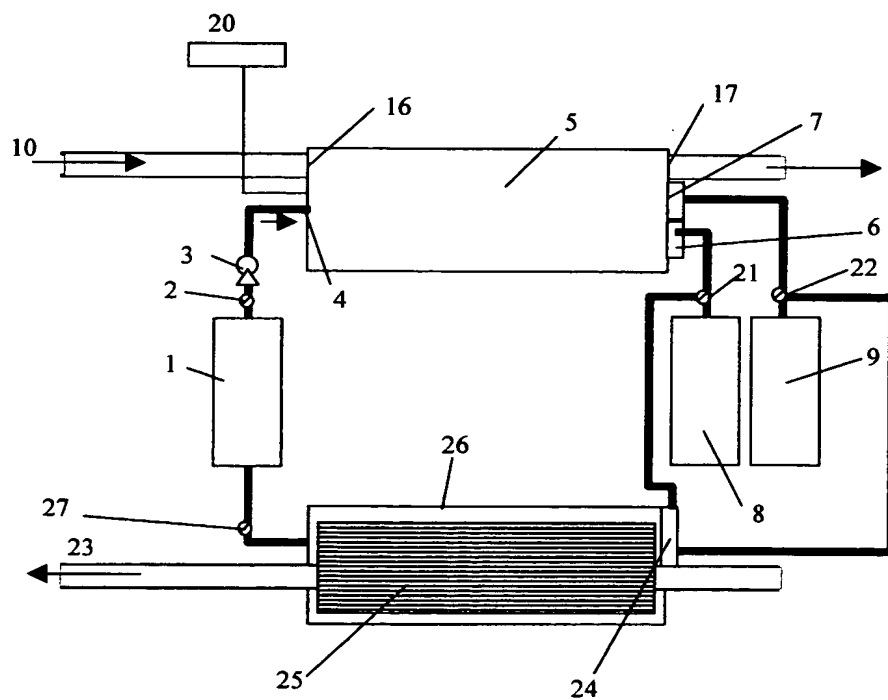
【図 1】



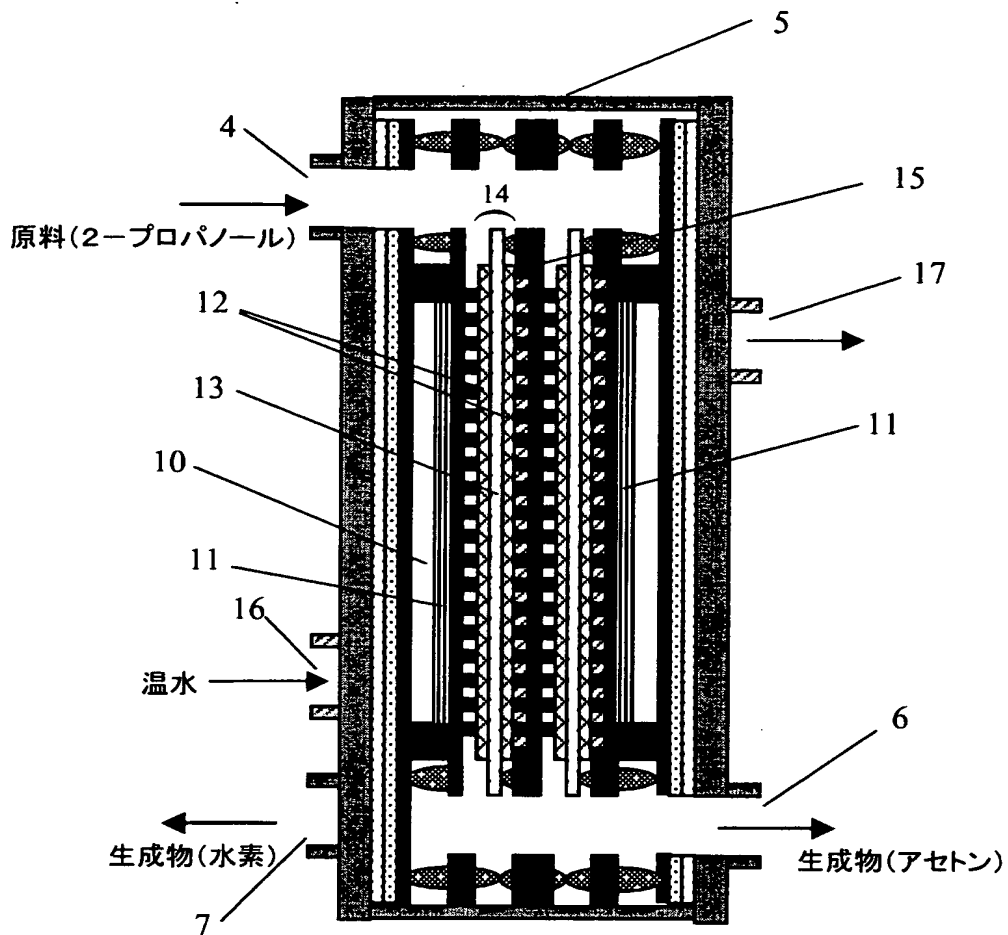
【図 2】



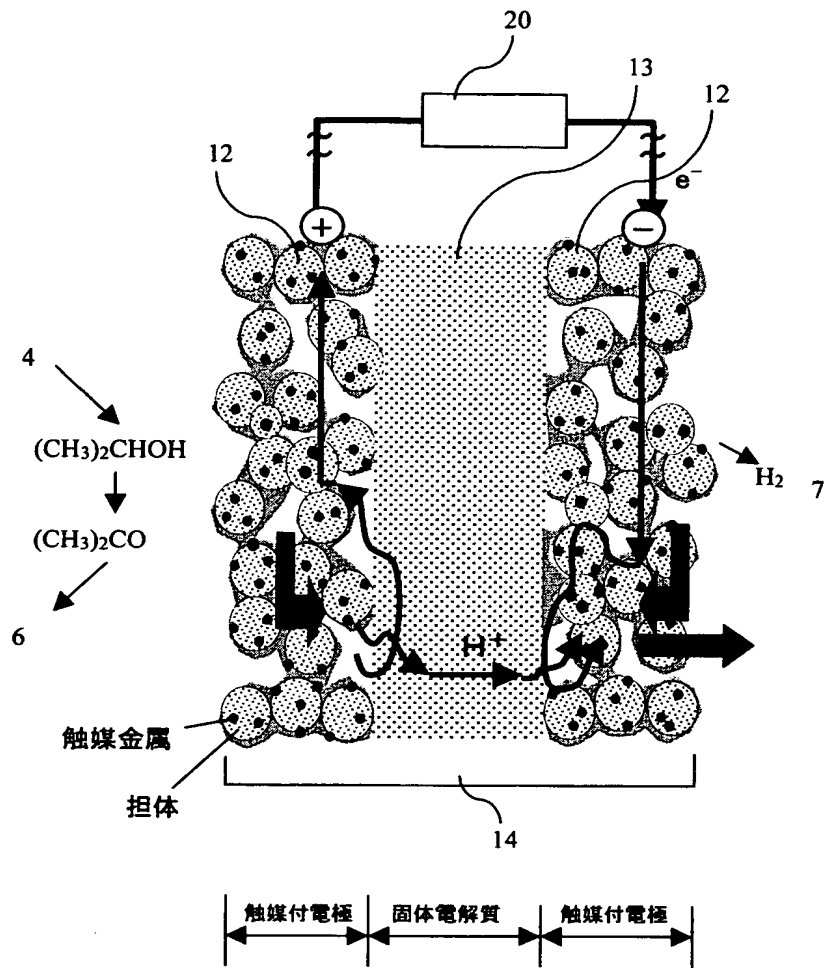
【図 3】



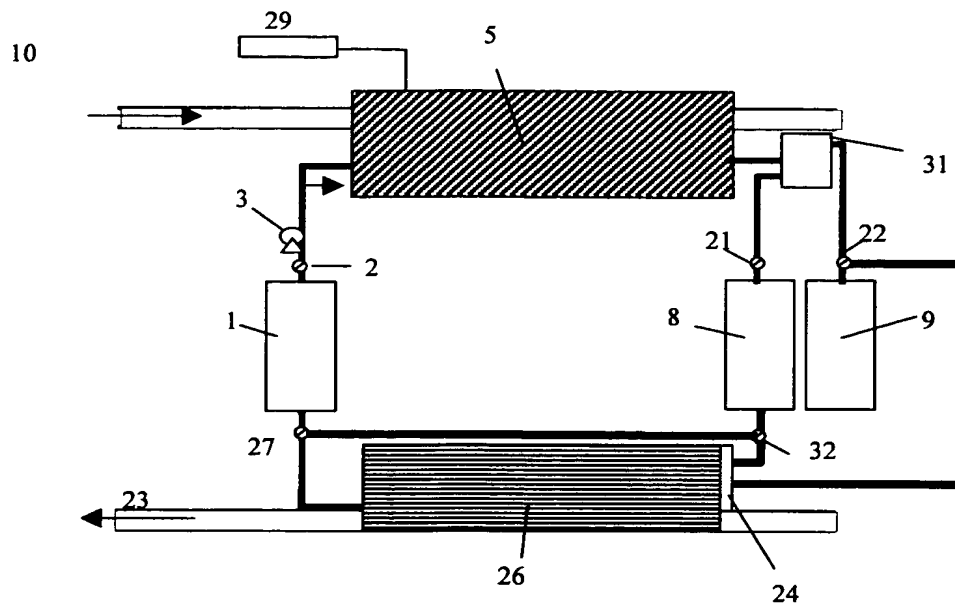
【図 4】



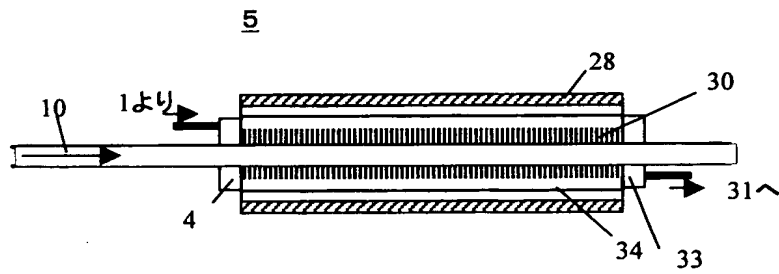
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 家庭用給湯レベルの温熱を高い密度で貯蔵できる蓄熱装置が無かった。

【解決手段】 吸熱反応と発熱反応の可逆反応を生じる可逆反応性媒体を貯蔵する反応性媒体貯蔵部 1 と、吸熱反応部 5 に供給された可逆反応性媒体を内部を流通する流体で加熱する流体流路 1 0 と、可逆反応性媒体を加熱し吸熱反応を生じさせる吸熱反応部 5 と、吸熱反応を促進させるための補助エネルギーを加える補助エネルギー供給部 2 0 と、吸熱反応を生じて可逆反応性媒体から生成される反応生成物を貯蔵する貯蔵部 8、9 とを備えた。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 1 1 7 5 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1 . 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名 松下電器産業株式会社